

14/3,AB/6

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2005 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

06220893

MANUFACTURE OF ELECTRODE PLATE FOR LITHIUM SERIES SECONDARY BATTERY

PUB. NO.: 11-162454 JP 11162454 A]
PUBLISHED: June 18, 1999 (19990618)
INVENTOR(s): ROH WHANJIN
APPLICANT(s): SAMSUNG DISPLAY DEVICES CO LTD
APPL. NO.: 10-264341 [JP 98264341]
FILED: September 18, 1998 (19980918)
PRIORITY: 9747727 [KR 47727], KR (Korea) Republic of, September 19, 1997 (19970919)

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To simplify a production process, reduce cost, enhance the bonding capability between an active material and a current collector to lengthen the life by directly applying an active material composition to the current collector to form an electrode plate.

SOLUTION: An active material, a conductive agent, a binder, and a plasticizer are mixed in an organic solvent to produce an active material composition, and the active material composition is directly applied to a current collector to prepare an electrode plate. As the current collector, perforated foil is used to facilitate the movement of ions and enhance utilization efficiency of the electrode plate. As the plasticizer, epoxidized soybean oil having structure represented by formula 1 is used to facilitate the extraction and removing of the plasticizer and enhance the conductivity of ions. In the formula, R represents an alkyl group, and (n) is 1-10. By directly applying the active material composition to the current collector, a process is simplified than a lamination process, and bonding force is strengthened to enhance performance.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-162454

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月18日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/04
4/02
4/62
4/66

H 0 1 M 4/04
4/02
4/62
4/66

A
B
Z
A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-264341

(22) 出願日 平成10年(1998) 9月18日

(31) 優先権主張番号 1 9 9 7 - 4 7 7 2 7

(32) 優先日 1997年 9月19日

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 590002817

三星電管株式会社

大韓民国京畿道水原市八達区▲しん▼洞
575番地

(72) 発明者 盧 煥 珍

大韓民国ソウル特別市瑞草区盤浦洞30-20
三浩ガーデン、ナ棟303号

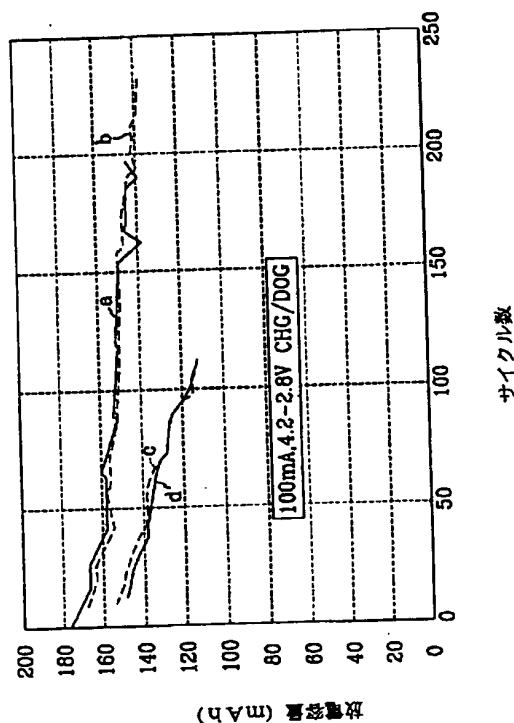
(74) 代理人 弁理士 三好 秀和 (外1名)

(54) 【発明の名称】 リチウム系列二次電池用極板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 リチウム系列二次電池用極板において、活物質と電流集電体間の接着程度を満足すべき程度に高め、併せて、電極の製造工程を簡易化、低コスト化する。

【解決手段】 活物質、導電剤、バインダー、可塑剤を混合して活物質組成物を製造し、前記活物質組成物を電流集電体に直接コーティングする工程によってリチウム系列二次電池用極板を製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 活物質、導電剤、バインダー、可塑剤を混合して活物質組成物を製造し、前記活物質組成物を電流集電体に直接コーティングする工程を含むリチウム系列二次電池用極板の製造方法。

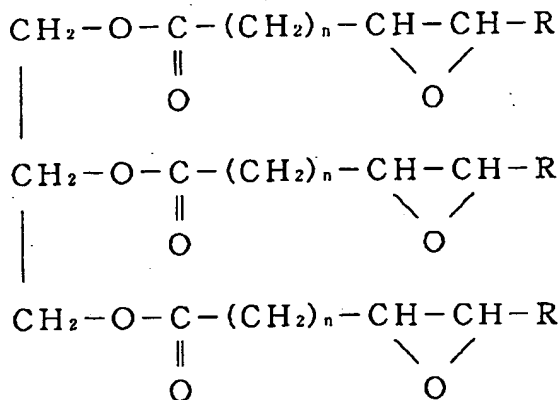
【請求項2】 前記極板はパーフォレーテッドフォイル又はグリッドタイプの集電体である、請求項1に記載の

製造方法。

【請求項3】 前記可塑剤はエポキシ化された豆油又はジブチルフタレートである、請求項1に記載の製造方法。

【請求項4】 前記エポキシ化された豆油は下記式を有するものである、請求項3に記載の製造方法。

【化1】



但し、Rはアルキル基、nは1～10である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム系列二次電池用極板の製造方法に関する。より詳しくは、簡単な工程で寿命の長い電池が製造できるリチウム系列二次電池用極板の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 最近、カメラ一体型VTR、オーディオ、ラップトップ型パーソナルコンピュータ、携帯用電話機などの新しいポータブル電子機器の小型化及び軽量化趨勢に伴い、これら機器の電源として使われる電池の性能を高め、大容量化する技術が必要とされている。

【0003】 こうした要求を満たす一般的なリチウム系列二次電池は、陰極にアルカリ金属であるリチウムまたは炭素を使い、陽極には遷移金属化合物（インタカレーション化合物）を使い、電解質としては液体電解質あるいはポリマー電解質を使用する電池である。

【0004】 前記リチウム系列二次電池の中でリチウムイオン電池は、リチウム金属を含有しないので安定的で、作動電圧が比較的高く、寿命が長い。従って、リチウムイオン電池は、先端電子機器の分野で需要の増加を見せている。またリチウムイオン電池は、陽極活物質としてリチウムリッチ（lithium-rich）またはリチウムソース（lithium-source）インタカレーション化合物を使用し、陰極活物質としてリチウムアクセプティング（lithium-accepting）またはリチウムシンク（lithium-sink）インタカレーション化合物を使用し、電解質

としては液体有機電解質またはポリマー電解質を使用する電池である。かかる液体有機電解質を使用する電池をリチウムイオン液体電池と言い、ポリマー電解質を使用する電池をリチウムイオンポリマー電池またはプラスチックリチウムイオン電池と称する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従来、リチウムイオンポリマー電池の極板は、活物質、導電剤、可塑剤及びバインダーを混合して活物質組成物を製造し、この活物質組成物をガラス基板に塗布し、フィルムタイプにキャストリングして電流集電体にラミネーションする方法で極板を製造していた。しかし、かかるラミネーション方法は、製造工程が複雑で製造コストが高いだけでなく、活物質と電流集電体間の接着程度が満足すべき水準に至らないと言う問題点があった。

【0006】 本発明は前記問題点を解決するために創出されたものである。本発明の目的は簡単な工程で極板が製造できる、リチウム系列二次電池用極板の製造方法を提供することである。本発明の他の目的は、電流集電体と活物質組成物の接着程度が優れていて電池の寿命を延ばすことができる、リチウム二次電池用極板の製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するために本発明は、活物質、導電剤、バインダー、可塑剤を混合して活物質組成物を製造し、この活物質組成物を電流集電体に直接コーティングする工程を含む、リチウム系列二次電池用極板の製造方法を提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】充・放電を繰り返すことができるリチウムイオン二次電池は、陽極、陰極、電解質で構成される。この構成要素の中の電解質が液体有機溶媒で構成されているリチウムイオン液体電池とポリマーで構成されているリチウムイオンポリマー電池がある。本発明の方法は前記の二種類両方に使うことができる。

【0009】本発明のリチウム系列電池用極板の製造方法は次の通りである。

【0010】活物質、導電剤、バインダーと可塑剤を有機溶媒内で混合して活物質組成物を製造する。前記活物質組成物を電流集電体に直接コーティングしてリチウム系列二次電池用極板を製造する。

【0011】従来は、活物質組成物を電流集電体に塗布する前にフィルムタイプでキャストしていた。すなわち、活物質組成物をあらかじめガラス基板に塗布してフィルムタイプにキャストする。続いて前記活物質組成物フィルムを電流集電体とラミネートしていた。

【0012】これに対して本発明の極板の製造方法においては、活物質組成物を電流集電体に直接コーティングする。本方法によれば、ラミネーション法に比べて工程が非常に簡単なので製造コストの削減を図ることができる。また、活物質組成物を電流集電体に直接コーティン

グするので、活物質と電流集電体との間に強い接着力が得られる。

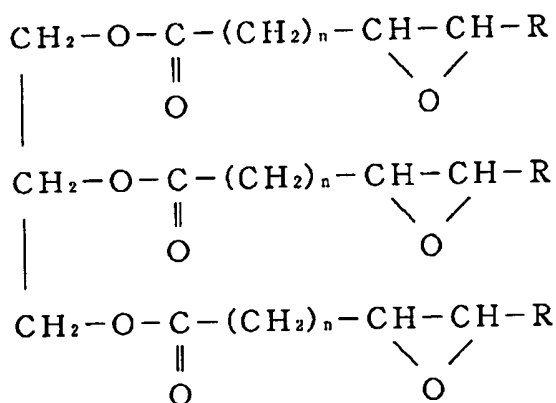
【0013】活物質組成物を、極板の効率を増加させるために、前記電流集電体の両面に塗布することもできる。

【0014】電流集電体は、パーフォレーテッドフォイルまたはグリッドタイプの集電体を使用する。パーフォレーテッドフォイルまたはグリッドタイプの集電体を使用すると、リチウムのイオンが電極極板の両面に移動できるようになって極板の利用効率が高くなり、電池の性能が向上する効果があるので望ましい。

【0015】可塑剤は、極板を製造した後、有機溶媒を用いて前記可塑剤を抽出する工程で極板に気孔を形成して電解液が浸透する空間を提供し、これによって電極活物質が電解液と接する界面を広げる役割をする。かかる可塑剤として本発明ではエポキシ化された豆油またはジブチルフタレートが使われる。特に、下記式のエポキシ化された豆油を使用するのが、可塑剤を抽出して除去する工程で容易に除去され、また電池のイオン伝導度を向上させ得るので望ましい。またエポキシ化された豆油は環境汚染を伴わないと言う長所がある。

【0016】

【化2】



但し、Rはアルキル基、nは1～10である。

前記活物質組成物の中で、前記導電剤はカーボンブラックを含み、前記バインダーはポリビニリデンフルオリドのようなポリマーを含み、前記有機溶媒はアセトンまたはN-メチルピロリドンを含む。

【0017】より明確にするために陽極板および陰極板を製造する方法を各々説明すると次の通りである。

【0018】1) 陽極板の製造方法

活物質としてリチウム遷移金属酸化物、導電剤、バインダーおよび可塑剤を有機溶媒で混合して、陽極活物質組成物を製造する。前記リチウム遷移金属酸化物は、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMnO_4

または $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) である。

前記可塑剤は、ジブチルフタレートまたは前記一般式のエポキシ化された豆油である。

【0019】前記陽極活物質組成物を、電流集電体であるパーフォレーテッドアルミニウムフォイルまたはアルミニウムグリッドの両面に直接塗布する。

【0020】2) 陰極板の製造方法

活物質として黒鉛または炭素、導電剤、バインダーおよび可塑剤を有機溶媒で混合して、陰極活物質組成物を製造する。

【0021】前記組成物を、電流集電体であるパーフォ

レーテッド銅フォイルまたは銅グリッドの両面に直接塗布する。

【0022】以下、本発明の最適な実施例および比較例を記載する。

【0023】〔実施例1〕

1) リチウムイオンポリマー電池の陽極極板の製造
活物質としてリチウム二酸化コバルト (LiCoO_2) 50 g を導電剤であるカーボンブラック 4 g と粉末状態に混合した。

【0024】バインダーとしてポリビニリデンフルオリド 7 g を N-メチルピロリドン (N-methyl pyrrolidone) 100 g に溶解させ、ここに可塑剤としてエポキシ化された豆油 10 g を添加した。

【0025】前記混合組成溶液を前記製造された粉末混合物に添加した後、均一な練り状態の物質が得られるまで混合して陽極活物質組成物を製造した。得られた陽極活物質組成物を電流集電体であるパーフォレーテッドアルミニウムフォイルの両面に塗布して陽極極板を製造した。

【0026】2) リチウムイオンポリマー電池の陰極極板の製造

陰極活物質として黒鉛 30 g を導電剤であるカーボンブラック 1 g と粉末状態に混合した。

【0027】バインダーとしてポリビニリデンフルオリド 5 g を N-メチルピロリドン 50 g に溶解させ、ここに可塑剤としてエポキシ化された豆油 10 g を添加した。

【0028】この混合組成溶液を前記製造された粉末混合物に添加した後、均一な練り状態の物質が得られるまで混合して陰極活物質組成物を製造した。得られた陰極活物質組成物を電流集電体であるパーフォレーテッド銅フォイルの両面に塗布して陰極極板を製造した。

【0029】3) リチウムイオンポリマー電池の製造
ポリビニリデンフルオリドとヘキサフルオロプロピレンの共重合体を用いてセパレータを製造した。前記方法で製造された陽極極板、陰極極板及びセパレータをラミネーティングして極板群を製造した。この極板群をエーテルに 15 分間 2 回浸して、可塑剤であるエポキシ化された豆油を抽出した。続いて、この極板群を電解液である 1M LiPF_6 、2:1 体積比のエチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) 溶液に浸してから取り出した後、ポリエチレン/アルミニウムフォイルシーリング容器に入れてシーリングして、リチウムイオンポリマー電池を製造した。

【0030】〔実施例2〕

1) リチウムイオンポリマー電池の陽極極板の製造
陽極活物質としてリチウム四酸化マンガン (LiMn_2O_4) 50 g を導電剤であるカーボンブラック 4 g と粉末状態に混合した。

【0031】バインダーとしてポリビニリデンフルオリ

ド 7 g を N-メチルピロリドン (N-methyl pyrrolidone) 100 g に溶解させ、ここに可塑剤としてエポキシ化された豆油 10 g を添加した。

【0032】前記混合組成溶液を前記製造された粉末混合物に添加した後、均一な練り状態の物質が得られるまで混合して陽極活物質組成物を製造した。得られた陽極活物質組成物を電流集電体であるアルミニウムグリッドの両面に塗布して陽極極板を製造した。

【0033】2) リチウムイオンポリマー電池の陰極極板の製造

陰極活物質として黒鉛 30 g を導電剤であるカーボンブラック 1 g と粉末状態に混合した。

【0034】バインダーとしてポリビニリデンフルオリド 5 g を N-メチルピロリドン 50 g に溶解させ、ここに可塑剤としてエポキシ化された豆油 10 g を添加した。

【0035】前記混合組成溶液を前記製造された粉末混合物に添加した後、均一な練り状態の物質が得られるまで混合して陰極活物質組成物を製造した。得られた陰極活物質組成物を電流集電体である銅グリッドの両面に塗布して陰極極板を製造した。

【0036】3) リチウムイオンポリマー電池の製造
ポリビニリデンフルオリドとヘキサフルオロプロピレンの共重合体を用いてセパレータを製造した。前記方法で製造された陽極極板、陰極極板及びセパレータをラミネーティングして極板群を製造した。この極板群を有機溶媒に 15 分間 2 回浸して可塑剤であるエポキシ化された豆油を抽出した。続いて、この極板群を電解液である 1M LiPF_6 、2:1 体積比のエチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) 溶液に浸してから取り出した後、ポリエチレン/アルミニウムフォイルシーリング容器に入れてシーリングして、リチウムイオンポリマー電池を製造した。

【0037】〔実施例3〕

1) リチウムイオンポリマー電池の陽極極板の製造
陽極活物質としてリチウム二酸化コバルト (LiCoO_2) 50 g を導電剤であるカーボンブラック 4 g と粉末状態に混合した。

【0038】バインダーとしてポリビニリデンフルオリド 7 g を N-メチルピロリドン (N-methyl pyrrolidone) 100 g に溶解させ、ここに可塑剤としてジブチルフタレート 10 g を添加した。

【0039】前記混合組成溶液を前記製造された粉末混合物に添加した後、均一な練り状態の物質が得られるまで混合して陽極活物質組成物を製造した。得られた陽極活物質組成物を陽極電流集電体であるアルミニウムグリッドの両面に塗布して陽極極板を製造した。

【0040】2) リチウムイオンポリマー電池の陰極極板の製造

陰極活物質として黒鉛 30 g を導電剤であるカーボン

ラック 1 g と粉末状態に混合した。

【0041】バインダーとしてポリビニリデンフルオリド 5 g を N-メチルピロリドン 50 g に溶解させ、ここに可塑剤としてジブチルフタレート 10 g を添加した。

【0042】前記混合組成溶液を前記製造された粉末混合物に添加した後、均一な練り状態の物質が得られるまで混合して陰極活物質組成物を製造した。得られた陰極活物質組成物を電流集電体である銅グリッドの両面に塗布して陰極極板を製造した。

【0043】3) リチウムイオンポリマー電池の製造
ポリビニリデンフルオリドとヘキサフルオロプロピレンの共重合体を用いてセパレータを製造した。前記方法で製造された陽極極板、陰極極板及びセパレータをラミネーティングして極板群を製造した。この極板群を 15 分間 2 回エーテルに浸し、可塑剤であるジブチルフタレートを抽出した。続いて、この極板群を電解液である 1 M LiPF_6 、2 : 1 体積比のエチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) 溶液に浸してから取り出した後、ポリエチレン/アルミニウムフویلシーリング容器に入れてシーリングして、リチウムイオンポリマー電池を製造した。

【0044】〔比較例 1〕

1) リチウムイオンポリマー電池の陽極極板の製造
陽極活物質としてリチウム二酸化コバルト (LiCoO_2) 50 g を導電剤であるカーボンブラック 4 g と粉末状態に混合した。

【0045】バインダーとしてポリビニリデンフルオリド 7 g をアセトン 100 g に溶解させ、ここに可塑剤としてジブチルフタレート 10 g を添加した。

【0046】前記混合組成溶液を前記製造された粉末混合物に添加した後、均一な練り状態の物質が得られるまで混合して陽極活物質組成物を製造した。

【0047】得られた陽極活物質組成物をキャストイングして 100 μm の厚さのフィルムタイプに製造した。前記陽極活物質フィルムを陽極電流集電体であるパーフォーレーテッドアルミニウムフویلの両面にラミネーションして陽極極板を製造した。

【0048】2) リチウムイオンポリマー電池の陰極極板の製造

陰極活物質として黒鉛 30 g を導電剤であるカーボンブラック 1 g と粉末状態に混合した。

【0049】バインダーとしてポリビニリデンフルオリド 5 g をアセトン 50 g に溶解させ、ここに可塑剤としてジブチルフタレート 10 g を添加した。

【0050】この混合組成溶液を前記製造された粉末混合物に添加した後、均一な練り状態の物質が得られるまで混合して陰極活物質組成物を製造した。

【0051】前記陰極活物質組成物をキャストイングして 100 μm の厚さのフィルムタイプに製造した。前記陰極活物質フィルムを陰極集電体であるパーフォーレー

テッド銅フویلの両面にラミネーションして陰極極板を製造した。

【0052】3) リチウムイオンポリマー電池の製造
ポリビニリデンフルオリドとヘキサフルオロプロピレンの共重合体を用いてセパレータを製造した。前記方法で製造された陽極極板、陰極極板及びセパレータをラミネーティングして極板群を製造した。この極板群を有機溶媒に浸して可塑剤であるジブチルフタレートを抽出した。続いて、この極板群を電解液である 1 M LiPF_6 、2 : 1 体積比のエチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) 溶液に浸してから取り出した後、ポリエチレン/アルミニウムフویلシーリング容器に入れてシーリングして、リチウムイオンポリマー電池を製造した。

【0053】〔比較例 2〕

1) リチウムイオンポリマー電池の陽極極板の製造
陽極活物質としてリチウム四酸化マンガン (LiMn_2O_4) 50 g を導電剤であるカーボンブラック 4 g と粉末状態に混合した。

【0054】バインダーとしてポリビニリデンフルオリド 7 g をアセトン 100 g に溶解させ、ここに可塑剤としてジブチルフタレート 10 g を添加した。

【0055】前記混合組成溶液を前記製造された粉末混合物に添加した後、均一な練り状態の物質が得られるまで混合して陽極活物質組成物を製造した。

【0056】前記陽極活物質組成物をキャストイングして 120 μm の厚さのフィルムタイプに製造した。この陽極活物質フィルムを陽極電流集電体であるアルミニウムグリッドの両面にラミネーションして陽極極板を製造した。

【0057】2) リチウムイオンポリマー電池の陰極極板の製造

陰極活物質として炭素 30 g を導電剤であるカーボンブラック 1 g と粉末状態に混合した。

【0058】バインダーとしてポリビニリデンフルオリド 5 g を N-メチルピロリドン 50 g に溶解させ、ここに可塑剤としてジブチルフタレート 10 g を添加した。

【0059】この混合組成溶液を前記製造された粉末混合物に添加し、均一な練り状態の物質が得られるまで混合して陰極活物質組成物を製造した。

【0060】前記陰極活物質組成物をキャストイングして 120 μm の厚さのフィルムタイプに製造した。この陰極活物質フィルムを陰極電流集電体である銅の両面にラミネーションして陰極極板を製造した。

【0061】3) リチウムイオンポリマー電池の製造
ポリビニリデンフルオリドとヘキサフルオロプロピレンの共重合体を用いてセパレータを製造した。前記方法で製造された陽極極板、陰極極板及びセパレータをラミネーティングして極板群を製造した。この極板群を有機溶媒に浸して可塑剤であるジブチルフタレートを抽出し

た。続いて、この極板群を電解液である 1M LiPF₆、2:1 体積比のエチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)溶液に浸してから取り出した後、ポリエチレン/アルミニウムフoilシーリング容器に入れてシーリングして、リチウムイオンポリマー電池を製造した。

【0062】前記実施例及び比較例の方法によって製造されたリチウムイオンポリマー電池の各々において、サイクル数に対する放電容量を測定した。その結果を図1に示す。図1でa、bは、実施例2、3の方法に従って活物質を集電体に直接コーティングして製造した極板を用いて製造した電池のサイクル数に対する放電容量を各々表したものである。またc、dは、比較例1、2の方法に従って活物質を電流集電体にラミネーションする方法で製造した極板を用いて製造した電池のサイクル数に対する放電容量を表したものである。図1から理解されるように、本発明の方法に従って活物質を集電体に直接コーティングする方法で製造した電池は、従来のラミネ

ーション方法で製造した電池と比較して、電池の寿命が長寿命化されていることがわかる。

【0063】

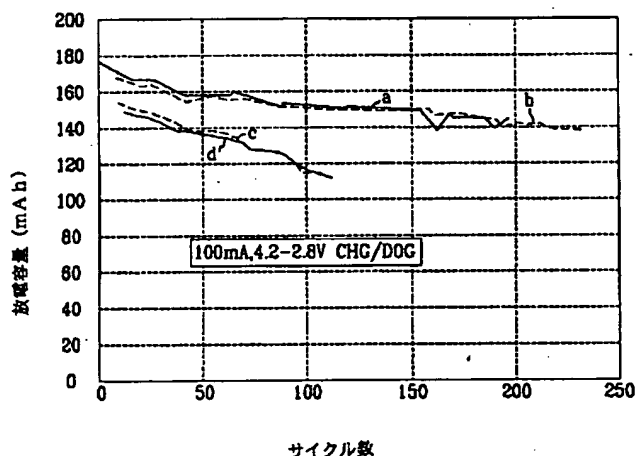
【発明の効果】本製造方法は、活物質組成物を電流集電体に直接コーティングするという簡単な工程で極板が製造できるので経済的である。また、この極板は電流集電体と活物質間の接着性が優れ、この極板を用いて電池を製造すると、長寿命の電池を得ることができる。

【0064】また、電流集電体としてフoilの代わりにパーフォーレーテッドフoilあるいはグリッドを使うと、リチウムイオンが電極極板の両面に移動が可能になるため、極板の利用効率が高くなって、結果として電池の性能が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例の方法に従って製造されたリチウムイオンポリマー電池の極板と、比較例の方法によって製造された極板とを用いて製造した、各々の電池のサイクル数に対する放電容量を表したグラフである。

【図1】



THIS PAGE BLANK (USPTO)